

28.03.00

## 日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 07 APR 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 9月28日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第274747号

出願人  
Applicant(s):

ソニー株式会社

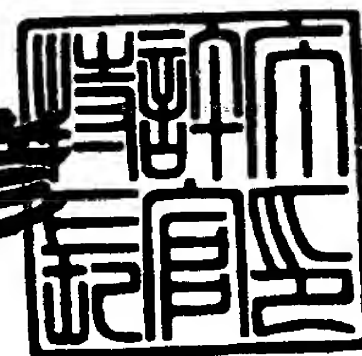
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3013874

【書類名】 特許願

【整理番号】 9900692104

【提出日】 平成11年 9月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/36

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 李 国華

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 山田 淳夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100067736

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第 99407号

【出願日】 平成11年 4月 6日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 正極活物質の製造方法及び非水電解質二次電池の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式  $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、 $M$  が 3 d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、

上記混合工程で得られた上記前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、

上記混合工程で、上記前駆体に還元剤を添加すること

を特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項 2】 上記  $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$  は  $\text{LiFePO}_4$  であることを特徴とする請求項 1 記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 3】 上記還元剤は  $\text{Fe}$  であり、当該  $\text{Fe}$  は上記合成原料の一部でもあること

を特徴とする請求項 2 記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 4】 リチウムを可逆的にドーブ／脱ドーブ可能な正極活物質を有する正極と、上記正極と対向して配され、リチウムを可逆的にドーブ／脱ドーブ可能な負極活物質を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質二次電池の製造方法において、上記正極活物質を作製するに際し、

一般式  $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、 $M$  が 3 d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、

上記混合工程で得られた上記前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、

上記混合工程で、上記前駆体に還元剤を添加することにより上記正極活物質を作製すること

を特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 5】 上記  $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$  は  $\text{LiFePO}_4$  であることを特徴とする請求項 4 記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 6】 上記還元剤は  $\text{Fe}$  であり、当該  $\text{Fe}$  は上記合成原料の一部でもあること

を特徴とする請求項 5 記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 7】 一般式  $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、 $M$  が 3 d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、

上記混合工程で得られた上記前駆体中に含まれるガスを除去する脱気工程と、

上記脱気工程でガスが除去された上記前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有すること

を特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項 8】 上記脱気工程で、上記前駆体の雰囲気を実真空置換後、不活性ガスを導入することにより、当該前駆体中に含まれるガスを除去すること

を特徴とする請求項 7 記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 9】 上記脱気工程で、溶媒を上記前駆体と共存させ、不活性ガス中で上記溶媒を蒸発させることにより、当該前駆体中に含まれるガスを除去すること

を特徴とする請求項 7 記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 10】 上記  $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$  は  $\text{LiFePO}_4$  であることを特徴とする請求項 7 記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 11】 リチウムを可逆的にドーブ/脱ドーブ可能な正極活物質を有する正極と、上記正極と対向して配され、リチウムを可逆的にドーブ/脱ドーブ可能な負極活物質を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質二次電池の製造方法において、上記正極活物質を作製するに際し、

一般式  $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、 $M$  が 3 d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する

。) で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、

上記混合工程で得られた上記前駆体中に含まれるガスを除去する脱気工程と、

上記脱気工程でガスが除去された上記前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有すること

を特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 1 2】 上記脱気工程で、上記前駆体の雰囲気を実空置換後、不活性ガスを導入することにより、当該前駆体中に含まれるガスを除去すること

を特徴とする請求項 1 1 記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 1 3】 上記脱気工程で、溶媒を上記前駆体と共存させ、不活性ガス中で上記溶媒を蒸発させることにより、上記前駆体中に含まれるガスを除去すること

を特徴とする請求項 1 1 記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 1 4】 上記  $Li_xMyPO_4$  は  $LiFePO_4$  であることを特徴とする請求項 1 1 記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極活物質の製造方法及びその正極活物質を用いた非水電解質二次電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、種々の電子機器の飛躍的進歩とともに、長時間便利に、かつ経済的に使用できる電池として、再充電可能な二次電池の研究が進められている。代表的な二次電池としては、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、リチウム二次電池等が知られている。

【0003】

上記のような二次電池の中でも特に、リチウム二次電池は、高出力、高エネルギー密度などの利点を有している。リチウム二次電池は、少なくともリチウムイ

オンを可逆的に脱挿入可能な活物質を有する正極と負極と、非水電解質とから構成される。

【0004】

リチウム二次電池の正極活物質としては、対リチウム電位で4 Vの電位を有する $\text{LiCoO}_2$ 、正スピネル型構造を持ち空間群 $Fd\bar{3}m$ を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等が実用化されている。

【0005】

しかしながら、より経済的で、安定供給が可能であり、リチウムが可逆的に且つ良好にドーブ／脱ドーブされる正極活物質が求められている。また、この正極活物質を用いることにより大容量を備える非水電質二次電池が求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

現在、リチウム二次電池の正極活物質としてオリビン構造を有する化合物、例えば一般式 $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$ （ただし、 $x$ が $0 < x \leq 2$ の範囲であり、 $y$ が $0.8 \leq y \leq 1.2$ の範囲であり、 $M$ が3d遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。）で表される化合物が有望な材料とされている。

【0007】

一般式 $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$ で表される化合物のうち、例えば $\text{LiFePO}_4$ をリチウムイオン電池の正極に用いることが、特開平9-171827号公報において提案されている。

【0008】

$\text{LiFePO}_4$ は、体積密度が $3.6 \text{ g/cm}^3$ と大きく、3.4 Vの高電位を発生し、理論容量も $170 \text{ mAh/g}$ と大きい。しかも、 $\text{LiFePO}_4$ は、初期状態で、電気化学的に脱ドーブ可能な $\text{Li}$ を、 $\text{Fe}$ 原子1個あたりに1個含んでいるので、リチウムイオン電池の正極活物質として有望な材料である。また、後述するように、この $\text{LiFePO}_4$ は簡便な方法で合成することができる。

【0009】

しかし、上記の公報で報告されているように、 $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質として用いて構成された実際の電池では、 $60 \text{ mAh/g} \sim 70 \text{ mAh/g}$ 程度の

実容量しか得られていない。その後、Journal of the Electrochemical Society, 144, 1188 (1997) において  $120 \text{ mAh/g}$  程度の実容量が報告されているが、理論容量が  $170 \text{ mAh/g}$  であることを考えると、十分な容量を有しているとはいえない。

## 【0010】

例えば、 $\text{LiFePO}_4$  と  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  とを比較した場合、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  は、平均電圧が  $3.9 \text{ V}$  であり、 $120 \text{ mAh/g}$  の容量を有し、さらに体積密度が  $4.2 \text{ g/cm}^3$  であるから、 $\text{LiFePO}_4$  は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と比較して電圧、体積密度ともに 1 割程度小さいことになる。このため、同じ  $120 \text{ mAh/g}$  の容量を得ようとする、 $\text{LiFePO}_4$  は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  よりも重量エネルギー密度で 1 割以上、体積エネルギー密度で 2 割以上小さくなってしまふ。

## 【0011】

従って、 $\text{LiFePO}_4$  で  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と同等レベルあるいはそれ以上のエネルギー密度を実現するためには、 $140 \text{ mAh/g}$  あるいはそれ以上の容量が要求されるが、 $\text{LiFePO}_4$  でこのような高容量はこれまで実現されていない。

## 【0012】

また、 $\text{LiFePO}_4$  は、従来、合成原料となる  $\text{Fe}$  源としてリン酸鉄 ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ )、酢酸鉄 ( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) などの 2 価の鉄の塩を用い、還元環境下にて  $800^\circ\text{C}$  という比較的高温で加熱されることにより合成されている。

## 【0013】

しかし、 $\text{Fe}^{2+}$  は合成雰囲気中に含まれる微量な酸素に敏感であり、容易に酸化されて  $\text{Fe}^{3+}$  となってしまう。そのため、生成物の  $\text{LiFePO}_4$  中に 3 価の鉄化合物が混在しやすいため、低温で単相の  $\text{LiFePO}_4$  を得ることが困難である。

## 【0014】

本発明は上述したような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、一般式  $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$  で表される化合物中に酸化された 3 d 遷移金属  $\text{M}$  の混入を無くすることで高容量実現する正極活物質の製造方法、及びこの正極活物質を用いること



で高容量を有する非水電解質二次電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0015】

特に、一般式  $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$  で表される化合物が  $\text{LiFePO}_4$  である場合、3価の鉄化合物の混入を無くすことで高容量を有する正極活物質の製造方法、及びこの正極活物質を用いることで高容量を有する非水電解質二次電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】

上述の目的を達成するために、本発明に係る正極活物質の製造方法は、一般式  $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、 $M$  が 3d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、混合工程で得られた前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、混合工程で、前駆体に還元剤を添加することを特徴とする。

【0017】

以上のように構成された本発明に係る正極活物質の製造方法では、混合工程で前駆体中に還元剤を添加しているので、合成原料中の 3d 遷移金属  $M$  が残留酸素により酸化されることを防ぎ、不純物の無い単相の  $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$  が得られる。

【0018】

また、本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法は、リチウムを可逆的にドーブ/脱ドーブ可能な正極活物質を有する正極と、正極と対向して配され、リチウムを可逆的にドーブ/脱ドーブ可能な負極活物質を有する負極と、正極と負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質二次電池の製造方法において、正極活物質を合成するに際し、一般式  $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、 $M$  が 3d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、混合工程で得られた前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、混合工程で、前駆体に還元剤を添加することによ

り正極活物質を作製することを特徴とする。

【0019】

以上のように構成された本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法では、正極活物質を作製するに際し、混合工程で前駆体中に還元剤を添加しているので、合成原料中の3d遷移金属Mが残留酸素により酸化されることを防ぎ、不純物の無い単相の $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$ が得られる。そして、この $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$ は、粒子内でのリチウムの拡散が十分に行われるため、高容量を有する非水電解質二次電池が実現される。

【0020】

また、本発明に係る正極活物質の製造方法は、一般式 $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$ （ただし、 $x$ が $0 < x \leq 2$ の範囲であり、 $y$ が $0.8 \leq y \leq 1.2$ の範囲であり、Mが3d遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。）で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、混合工程で得られた前駆体中に含まれるガスを除去する脱気工程と、脱気工程でガスが除去された前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有することを特徴とする。

【0021】

以上のように構成された本発明に係る正極活物質の製造方法では、脱気工程で前駆体中に含まれるガスを除去しているので、合成原料中の3d遷移金属Mが残留酸素により酸化されることを防ぎ、不純物の無い単相の $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$ が得られる。

【0022】

また、本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法は、リチウムを可逆的にドーブ/脱ドーブ可能な正極活物質を有する正極と、正極と対向して配され、リチウムを可逆的にドーブ/脱ドーブ可能な負極活物質を有する負極と、正極と負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質二次電池の製造方法において、正極活物質を作製するに際し、一般式 $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$ （ただし、 $x$ が $0 < x \leq 2$ の範囲であり、 $y$ が $0.8 \leq y \leq 1.2$ の範囲であり、Mが3d遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。）で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、混合工程で得られた前駆体中に含まれ

るガスを除去する脱気工程と、脱気工程でガスが除去された前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有することを特徴とする。

#### 【0023】

以上のように構成された本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法は、正極活物質を作製するに際し、脱気工程で前駆体中に含まれるガスを除去しているので、合成原料中の3d遷移金属Mが残留酸素により酸化されることを防ぎ、不純物の無い単相の $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$ が得られる。そして、この $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$ は、粒子内でのリチウムの拡散が十分に行われるため、高容量を有する非水電解質二次電池が実現される。

#### 【0024】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る正極活物質の製造方法及び非水電解質二次電池の製造方法について、図面を参照しながら説明する。

#### 【0025】

本発明を適用して製造される非水電解液二次電池1は、図1に示すように、負極2と、負極2を収容する負極缶3と、正極4と、正極4を収容する正極缶5と、正極4と負極2との間に配されたセパレータ6と、絶縁ガスケット7とを備え、負極缶3及び正極缶5内に非水電解液が充填されてなる。

#### 【0026】

負極2は、負極活物質となる例えば金属リチウム箔からなる。また、負極活物質として、リチウムをドーブ、脱ドーブ可能な材料を用いる場合には、負極2は、負極集電体上に、上記負極活物質を含有する負極活物質層が形成されてなる。負極集電体としては、例えばニッケル箔等が用いられる。

#### 【0027】

リチウムをドーブ、脱ドーブ可能な負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムがドーブされた導電性高分子、層状化合物（炭素材料や金属酸化物など）が用いられている。

#### 【0028】

負極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液二次電池の負

極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0029】

負極缶 3 は、負極 2 を収容するものであり、また、非水電解液二次電池 1 の外部負極となる。

【0030】

正極 4 は、正極集電体上に、正極活物質を含有する正極活物質層が形成される。

【0031】

正極活物質としては、製造方法は後述するが、オリビン構造を有し、一般式  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、 $M$  が 3d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物を用いる。

【0032】

一般式  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  で表される化合物としては、例えば、 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Cu}_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Fe}, \text{Mn})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Fe}, \text{Co})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Fe}, \text{Ni})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Cu}, \text{Mn})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Cu}, \text{Co})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Cu}, \text{Ni})_y\text{PO}_4$  等 (なお、( ) 内の組成比は任意である。) が挙げられる。

【0033】

また、正極集電体としては、例えばアルミニウム箔等が用いられる。

【0034】

正極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液二次電池の正極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0035】

正極缶 5 は、正極 4 を収容するものであり、また、非水電解液二次電池 1 の外部正極となる。

## 【0036】

セパレータ6は、正極4と、負極2とを離間させるものであり、この種の非水電解液二次電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができ、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータの厚みはできるだけ薄いことが必要である。具体的には、セパレータの厚みは例えば $50\mu\text{m}$ 以下が適当である。

## 【0037】

絶縁ガスケット7は、負極缶3に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガスケット7は、負極缶3及び正極缶5内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

## 【0038】

非水電解液としては、非プロトン性非水溶媒に電解質を溶解させた溶液が用いられる。

## 【0039】

非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル1,3-ジオキサラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。特に、電圧安定性の点からは、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

## 【0040】

また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を使用することができる。これらのリチウム塩の中でも、 $\text{LiPF}_6$ 、

$\text{LiBF}_4$ を使用することが好ましい。

【0041】

次に、上述した正極活物質の製造方法について説明する。

【0042】

正極活物質としては、一般式  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ （ただし、 $x$ が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$ が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、 $M$ が 3d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。）で表される化合物を合成する。

【0043】

そこで、正極活物質として、例えば  $\text{LiFePO}_4$  を合成する場合について説明する。 $\text{LiFePO}_4$  を合成するには、まず、合成原料として例えば鉄粉 ( $\text{Fe}$ ) と、シュウ酸鉄 ( $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ) と、リン酸水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを所定比で混合して前駆体とする。次に、この前駆体を窒素等の不活性ガス雰囲気中で加熱することにより  $\text{LiFePO}_4$  が合成される。

【0044】

このとき、前駆体中に空気が残存していると、 $\text{LiFePO}_4$  の合成時に、2 価の鉄化合物であるシュウ酸鉄中の  $\text{Fe}^{2+}$  が、空気中の酸素によって酸化されて  $\text{Fe}^{3+}$  となってしまう。その結果、不純物である 3 価の鉄化合物が生成物の  $\text{LiFePO}_4$  中に混入してしまう。

【0045】

ここで、前駆体中に含有される鉄粉は、 $\text{LiFePO}_4$  を合成する際に、前駆体中の  $\text{Fe}^{2+}$  の酸化を防止する還元剤となる。前駆体中に還元剤を添加することで、2 価の鉄化合物であるシュウ酸鉄中の  $\text{Fe}^{2+}$  が、前駆体中に含まれる空気中の酸素によって酸化されて  $\text{Fe}^{3+}$  となっても、還元剤によって  $\text{Fe}^{3+}$  が  $\text{Fe}^{2+}$  に還元される。その結果、3 価の鉄化合物が生成物の  $\text{LiFePO}_4$  中に混入せず、単相の  $\text{LiFePO}_4$  を得ることができる。

【0046】

また、この鉄粉は、 $\text{LiFePO}_4$  の合成原料の一部ともなる。このように、還元剤を  $\text{LiFePO}_4$  の合成原料の一部とすることで、還元剤が  $\text{LiFePO}_4$

に合成されることから、不純物が混入するおそれがなく、単相の $\text{LiFePO}_4$ を得ることができる。また、還元剤を $\text{LiFePO}_4$ の合成原料の一部とすることで、反応終了後、残存している還元剤を除去する必要がないため、 $\text{LiFePO}_4$ の合成を効率よく行うことができる。

## 【0047】

そして、還元剤或いは $\text{LiFePO}_4$ の合成原料の一部として鉄粉を用いる場合、鉄粉は、鉄原料中の $\text{Fe}$ の総和に対して1重量%～30重量%の範囲で前駆体に添加されることが好ましい。鉄粉の添加量が1重量%よりも少ないと、 $\text{Fe}^{2+}$ の酸化を十分に防止することができない。また、鉄粉( $\text{Fe}$ )は、シュウ酸鉄( $\text{FeC}_2\text{O}_4$ )中の $\text{Fe}^{2+}$ に比べて反応性が低いため、鉄粉の添加量が30重量%よりも多いと、 $\text{LiFePO}_4$ の合成反応が十分に進行しない。

## 【0048】

従って、鉄粉の添加量を、鉄原料中の $\text{Fe}$ に対して1重量%～30重量%の範囲とすることで、合成反応を妨げることなく、 $\text{Fe}^{2+}$ の酸化を防止して、単相の $\text{LiFePO}_4$ を得ることができる。

## 【0049】

また、この $\text{LiFePO}_4$ の合成する際に、前駆体を加熱する温度（以下、合成温度と称する。）は、350℃以上、790℃以下の範囲とすることが好ましい。

## 【0050】

従来、 $\text{LiFePO}_4$ は例えば800℃という比較的高温で合成されていた。合成温度が高くと、その分エネルギーを消費することになり、また、反応装置等に与える負荷も大きかった。

## 【0051】

上述したように、 $\text{LiFePO}_4$ の合成に際し、前駆体に還元剤を添加することにより、微量酸素による3価の鉄化合物の生成を抑制し、また、窒素気流中で加熱を行うことによって、例えば300℃という、従来の800℃に比べてはるかに低い温度でも $\text{LiFePO}_4$ を合成することが可能となった。



## 【0052】

そして、例えば300℃という比較的低い温度でも $\text{LiFePO}_4$ を合成することができるようになったことから、従来に比べてより広い温度範囲で $\text{LiFePO}_4$ を合成することが可能となり、合成温度の選択の幅が広がった。そこで、本発明者は、 $\text{LiFePO}_4$ の合成温度と容量との関係に着目し、好ましい合成温度について検討した。

## 【0053】

その結果、 $\text{LiFePO}_4$ の合成温度は350℃以上、790℃以下の範囲の温度とすることが好ましいことがわかった。 $\text{LiFePO}_4$ の合成温度が350℃よりも低いと、化学反応と結晶化が十分に進まず、均一な $\text{LiFePO}_4$ を得ることができない。また、 $\text{LiFePO}_4$ の合成温度が790℃よりも高いと、結晶化が過剰に進行してしまい、 $\text{LiFePO}_4$ 粒子内でのリチウムの拡散が十分に起こらず、十分に高い容量を得ることができない。従って、350℃以上、790℃以下の範囲で $\text{LiFePO}_4$ を合成することで、均一な $\text{LiFePO}_4$ を得ることができ、従来の非水電解質二次電池の120mAh/gを上回る高容量を実現することができる。

## 【0054】

さらに、より好ましい $\text{LiFePO}_4$ の合成温度は、450℃以上、700℃以下の範囲である。450℃以上、700℃以下の範囲で $\text{LiFePO}_4$ を合成することで、 $\text{LiFePO}_4$ 理論容量である170mAh/gに迫る高い実容量を得ることができる。

## 【0055】

なお、上述した方法では、還元剤として鉄粉を用いたが、本実施の形態に係る方法では、350℃以上での加熱後において固体生成物が残存しない限り、鉄粉以外にも、種々の還元剤を使用することができる。具体的には、例えばシュウ酸、ギ酸、水素等を還元剤として用いることができる。

## 【0056】

そして、以上のようにして作製された $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質として用いた非水電解液二次電池1は、例えばつぎのようにして製造される。



## 【0057】

負極2としては、まず、負極活物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの負極合剤を調製する。次に、得られた負極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより負極2が作製される。負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。また、負極活物質となる金属リチウムをそのまま負極2として用いることもできる。

## 【0058】

正極4としては、まず、正極活物質となる $\text{LiFePO}_4$ と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの正極合剤を調製する。次に、得られた正極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより正極4が作製される。正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

## 【0059】

非水電解液は、電解質塩を非水溶媒中に溶解することにより調製される。

## 【0060】

次に、負極2を負極缶3に収容し、正極4を正極缶5に収容し、負極2と正極4との間に、ポリプロピレン製多孔質膜等からなるセパレータ6を配する。負極缶3及び正極缶5内に非水電解液を注入し、絶縁ガスケット7を介して負極缶3と正極缶5とをかしめて固定することにより、非水電解液二次電池1が完成する。

## 【0061】

上述したような正極活物質の製造方法では、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ として例えば $\text{LiFePO}_4$ を合成する際に、前駆体中に還元剤を添加することにより、3d遷移金属であるFeの酸化を防止するので、不純物が混入せず、低温で単相の $\text{LiFePO}_4$ が得られる。

## 【0062】

従って、この $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質として用いて作製された非水電解液二次電池1は、リチウムのドーブ/脱ドーブが良好に行われて、高い容量を有し

、且つサイクル特性に優れたものとなる。

【 0 0 6 3 】

また、非水電解液二次電池 1 の正極活物質となる  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  は、次に示す方法により合成することもできる。以下、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  として、例えば  $\text{LiFePO}_4$  を合成する他の方法について説明する。

【 0 0 6 4 】

$\text{LiFePO}_4$  を合成するには、まず、合成原料として例えば酢酸鉄 ( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) とリン酸水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを所定比で混合して前駆体とする。

【 0 0 6 5 】

次に、この前駆体を十分に均一化するとともに脱空気処理を施して、前駆体中に含有される空気を除去する。

【 0 0 6 6 】

脱空気処理としては、例えば、前駆体の雰囲気真空置換後、不活性ガスを導入する。これにより、前駆体中に含まれる空気が除去される。

【 0 0 6 7 】

また、他の脱空気処理の例としては例えば、沸点が  $250^\circ\text{C}$  以下の溶媒を前駆体と共存させ、不活性ガス中で上記溶媒を蒸発させる。これにより、前駆体中に含まれる空気が除去される。上記沸点が  $250^\circ\text{C}$  以下の溶媒としては、例えば水、エタノール等が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

そして、脱空気処理が施された前駆体を窒素等の不活性ガス雰囲気中で加熱することにより  $\text{LiFePO}_4$  が合成される。

【 0 0 6 9 】

このとき、前駆体中に空気が残存していると、 $\text{LiFePO}_4$  の合成時に、2 価の鉄化合物である酢酸鉄中の  $\text{Fe}^{2+}$  が、当該空気中の酸素によって酸化されて  $\text{Fe}^{3+}$  となってしまう。その結果、不純物である 3 価の鉄化合物が生成物の  $\text{LiFePO}_4$  中に混入してしまう。

【0070】

上述した脱空気処理により、前駆体中に含まれる空気を除去することで、酢酸鉄中の $\text{Fe}^{2+}$ の酸化を防ぐことができる。その結果、3価の鉄化合物が生成物の $\text{LiFePO}_4$ 中に混入せず、単相の $\text{LiFePO}_4$ を得ることができる。

【0071】

また、この $\text{LiFePO}_4$ の合成温度は、 $350^\circ\text{C}$ 以上、 $790^\circ\text{C}$ 以下の範囲とすることが好ましい。

【0072】

従来、 $\text{LiFePO}_4$ は例えば $800^\circ\text{C}$ という比較的高温で合成されていた。合成温度が高いと、その分エネルギーを消費することになり、また、反応装置等に与える負荷も大きかった。

【0073】

上述したように、 $\text{LiFePO}_4$ の合成に際し、前駆体に脱空気処理を施すことにより、微量酸素による3価の鉄化合物の生成を抑制し、また、窒素気流中で加熱を行うことによって、例えば $300^\circ\text{C}$ という、従来の $800^\circ\text{C}$ に比べてはるかに低い温度でも $\text{LiFePO}_4$ を合成することが可能となった。

【0074】

そして、例えば $300^\circ\text{C}$ という比較的低い温度でも $\text{LiFePO}_4$ を合成することができるようになったことから、従来に比べてより広い温度範囲で $\text{LiFePO}_4$ を合成することが可能となり、合成温度の選択の幅が広がった。そこで、本発明者は、 $\text{LiFePO}_4$ の合成温度と容量との関係に着目し、好ましい合成温度について検討した。

【0075】

その結果、 $\text{LiFePO}_4$ の合成温度は $350^\circ\text{C}$ 以上、 $790^\circ\text{C}$ 以下の範囲の温度とすることが好ましいことがわかった。 $\text{LiFePO}_4$ の合成温度が $350^\circ\text{C}$ よりも低いと、化学反応と結晶化が十分に進まず、均一な $\text{LiFePO}_4$ を得ることができない。また、 $\text{LiFePO}_4$ の合成温度が $790^\circ\text{C}$ よりも高いと、結晶化が過剰に進行してしまい、 $\text{LiFePO}_4$ 粒子内でのリチウムの拡散が十分に起こらず、十分に高い容量を得ることができない。従って、 $350^\circ\text{C}$ 以上、

790℃以下の範囲で $\text{LiFePO}_4$ を合成することで、均一な $\text{LiFePO}_4$ を得ることができ、従来の非水電解質二次電池の120mAh/gを上回る高容量を実現することができる。

【0076】

さらに、より好ましい $\text{LiFePO}_4$ の合成温度は、450℃以上、700℃以下の範囲である。450℃以上、700℃以下の範囲で $\text{LiFePO}_4$ を合成することで、 $\text{LiFePO}_4$ 理論容量である170mAh/gに迫る高い実容量を得ることができる。

【0077】

そして、以上のようにして得られた $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質として用いた非水電解液二次電池1は、上述した方法と同様にして製造される。

【0078】

上述したような正極活物質の製造方法では、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ として例えば $\text{LiFePO}_4$ を合成する際に、前駆体中に含まれるガスを除去することにより、3d遷移金属であるFeの酸化を防止するので、不純物が混入せず、低温で単相の $\text{LiFePO}_4$ が得られる。

【0079】

従って、この $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質として用いて作製された非水電解液二次電池1は、リチウムのドーピング/脱ドーピングが良好に行われて、高い容量を有し、且つサイクル特性に優れたものとなる。

【0080】

なお、上述した実施の形態では、 $\text{LiFePO}_4$ を合成する正極活物質の製造方法について説明したが、正極活物質の構成元素としては、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ を基本組成としていれば良く、上述したように合成温度が350℃以上、790℃以下の範囲で反応と結晶化が進行する限り、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ にあらゆる元素を添加或いは置換されも構わない。また、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ には、欠陥が存在していても構わない。

【0081】

また、上述した本実施の形態では、正極活物質を製造するに際し、一般式Li

$xM_yPO_4$  で表される化合物として、例えば  $LiFePO_4$  を合成する場合、 $LiFePO_4$  の合成原料となる化合物の粉末を混合して加熱する固相反応による方法を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、固相反応以外の種々の化学合成法を適用することができる。

#### 【0082】

さらに、 $Li_xM_yPO_4$  の合成原料としては、反応性の高い原料を用いることが好ましい。また、 $LiFePO_4$  の合成原料としては、上述した化合物以外にも、水酸化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、リン酸リチウム、リン酸第一鉄、酸化第一鉄等、種々の原料を用いることができる。

なお、上述した実施の形態では、非水電解質二次電池として非水電解液を用いた非水電解液二次電池 1 を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、非水電解質として、固体電解質や、膨潤溶媒を含有するゲル状の固体電解質を用いた場合にも適用可能である。

#### 【0083】

また、本発明は、非水電解質二次電池の形状として、円筒型、角型、コイン型又はボタン型等である場合や、薄型、大型等の種々の大きさである場合にも適用可能である。

#### 【0084】

##### 【実施例】

以下、本発明を適用した具体的な実施例及び比較例として、正極活物質を作製し、これを用いて非水電解液二次電池を作製し、特性を評価した。なお、正極活物質としては、 $LiFePO_4$  を合成した。

#### 【0085】

まず、以下に示す実施例 1、実施例 2 及び比較例 1 では、前駆体中に鉄粉を還元剤として添加した場合の効果について調べた。

#### 【0086】

##### 〈実施例 1〉

まず、 $LiFePO_4$  を合成した。

【0087】

$\text{LiFePO}_4$ を合成するには、まず、結晶子サイズの大きい原料のリン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) を予め十分に粉碎した。次に、鉄粉 ( $\text{Fe}$ ) と、シュウ酸鉄二水和物 ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) と、リン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを、モル比が 0.4 : 1.6 : 2 : 1 になるように乳鉢で 30 分間混合して、前駆体とした。

【0088】

次に、この前駆体に対して、窒素雰囲気下で 300℃、12 時間の仮焼きを行った。その後、前駆体を窒素雰囲気下、600℃で 24 時間加熱することにより  $\text{LiFePO}_4$  を合成した。

【0089】

そして、上述のようにして得られた  $\text{LiFePO}_4$  を正極活物質として用いて電池を作製した。

【0090】

まず、正極活物質として乾燥した  $\text{LiFePO}_4$  を 70 重量%と、導電剤としてアセチレンブラックを 25 重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 5 重量%とを、溶媒としてジメチルホルムアミド中に均一に混合してペースト状の正極合剤を調製した。なお、上記ポリフッ化ビニリデンには、アルドリッチ社製の #1300 を用いた。

【0091】

次に、この正極合剤を集電体となるアルミニウムメッシュ上に塗布し、乾燥アルゴン雰囲気下、100℃で 1 時間乾燥して正極活物質層を形成した。

【0092】

そして、正極活物質層が形成されたアルミニウムメッシュを、直径 15.5 mm の円板状に打ち抜くことによりペレット状の正極とした。なお、この正極 1 個には、60 mg の活物質が担持されている。

【0093】

また、リチウム金属箔を正極と略同形に打ち抜くことにより負極とした。

【0094】

また、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を $1\text{mol/l}$ の濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

【0095】

以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間にセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、2025型のコイン型テストセルを作製した。

【0096】

〈実施例2〉

合成原料としてシュウ酸鉄の代わりに酢酸鉄を用い、鉄粉( $\text{Fe}$ )と、酢酸鉄( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )と、リン酸二水素アンモニウム( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )と、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )とを、モル比が $0.2:1.8:2:1$ になるように混合したこと以外は、実施例1と同様にして $\text{LiFePO}_4$ を合成し、得られた $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質として用いて、テストセルを作製した。

【0097】

〈比較例1〉

還元剤を添加せず、合成原料としてシュウ酸鉄二水和物( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )と、リン酸二水素アンモニウム( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )と、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )とを、モル比が $2:2:1$ になるように混合したこと以外は、実施例1と同様にして $\text{LiFePO}_4$ を合成し、得られた $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質として用いて、テストセルを作製した。

【0098】

つぎに、上述したような方法により合成された $\text{LiFePO}_4$ について、粉末X線回折パターンを測定した。粉末X線回折の測定条件をつぎに示す。

【0099】

使用装置：リガクRINT2500回転対陰極

X線： $\text{CuK}\alpha$ ，40kV，100mA

ゴニオメータ：縦型標準、半径 1 8 5 mm

カウンタモノクロメータ：使用

フィルタ：使用しない

スリット幅：

ダイバージェントスリット (DS) = 1°

レシーピングスリット (RS) = 1°

スキャタリングスリット (SS) = 1. 5 mm

計数装置：シンチレーションカウンタ

測定法：反射法、連続スキャン

走査範囲： $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$

スキャンスピード：4° / 分

実施例 1 で合成された  $\text{LiFePO}_4$  の粉末 X 線回折パターンを図 2 に示す。

図 2 から、生成物中に  $\text{LiFePO}_4$  以外の不純物の存在は確認されず、単相の  $\text{LiFePO}_4$  が得られていることがわかる。

#### 【0 1 0 0】

また、320℃から850℃の範囲内でのいくつかの温度ポイントにおいて前駆体を加熱することで、同様に  $\text{LiFePO}_4$  を合成したが、320℃から850℃の範囲で合成された  $\text{LiFePO}_4$  は、いずれも不純物が存在せず、単相の  $\text{LiFePO}_4$  が得られたことが確認された。

#### 【0 1 0 1】

また、実施例 2 で合成された  $\text{LiFePO}_4$  の粉末 X 線回折パターンから、生成物中に  $\text{LiFePO}_4$  以外の不純物の存在は確認されず、単相の  $\text{LiFePO}_4$  が得られていることが確認された。

#### 【0 1 0 2】

一方、比較例 1 で合成された  $\text{LiFePO}_4$  の粉末 X 線回折パターンを図 3 に示す。図 3 から、生成物中に  $\text{LiFePO}_4$  以外の不純物が存在し、単相の  $\text{LiFePO}_4$  が得られていないことがわかる。なお、図 3 においては、不純物に帰属されるピークに\*マークを付している。この不純物は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等、3 価の鉄化合物であると考えられる。



## 【0103】

また、以上のようにして作製されたテストセルについて、充放電試験を行った。

## 【0104】

まず、各テストセルに対して定電流充電を行い、電池電圧が4.5 Vになった時点で、定電流充電から定電圧充電に切り替えて、電圧を4.5 Vに保ったまま充電を行った。そして、電流が $0.01 \text{ mA/cm}^2$ 以下になった時点で充電を終了させた。その後、放電を行い、電池電圧が2.0 Vまで低下した時点で放電を終了させた。なお、充電、放電ともに常温(23℃)で行い、このときの電流密度は $0.12 \text{ mA/cm}^2$ とした。

## 【0105】

実施例1の電池についての充放電特性を図4に示す。図4より、実施例1の電池は、3.4 V付近に平坦な電位を有しており、理論容量である $170 \text{ mAh/g}$ にせまる $163 \text{ mAh/g}$ という大きな可逆充放電容量を発生していることがわかる。また、

また、実施例1の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を図5に示す。図5から、実施例1の電池は、サイクル劣化は $0.1\%/ \text{サイクル}$ 以下と極めて小さく、安定した電池特性を有していることがわかる。

## 【0106】

一方、比較例1の電池についての充放電特性を図6に示す。また、比較例1の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を図7に示す。図6及び図7より、比較例1の電池では、サイクル特性は良いものの、初期段階における容量損失が大きく、充放電効率が低いことがわかる。

## 【0107】

従って、 $\text{LiFePO}_4$ を合成する際に、前駆体中に還元剤を添加することで、前駆体中の $\text{Fe}^{2+}$ が残存酸素によって酸化されて $\text{Fe}^{3+}$ となるのを防ぎ、単相の $\text{LiFePO}_4$ が得られることがわかった。そして、この単相の $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質として用いた電池は、充放電特性、サイクル特性に優れるものとなることがわかった。

【0 1 0 8】

また、以下に示す実施例 3 ～実施例 6 及び比較例 2 では、前駆体に対して脱空  
気処理を施した場合の効果について調べた。

【0 1 0 9】

〈実施例 3〉

まず、 $\text{LiFePO}_4$  を合成した。

【0 1 1 0】

$\text{LiFePO}_4$  を合成するには、まず、結晶子サイズの大きい原料のリン酸二  
水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) を予め十分に粉砕した。次に、酢酸鉄 ( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) と、リン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と、炭  
酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを、モル比が 2 : 2 : 1 になるように乳鉢で 3 0 分  
間混合して前駆体とした。

【0 1 1 1】

次に、この前駆体を電気炉に投入し、雰囲気を真空置換した後、電気炉中に窒  
素ガスを導入した。

【0 1 1 2】

次に、この前駆体に対して、窒素雰囲気下で 3 0 0 ℃、1 2 時間の仮焼きを行  
った後、窒素雰囲気下、前駆体を 6 0 0 ℃で 2 4 時間加熱することにより  $\text{LiFePO}_4$  を合成した。

【0 1 1 3】

そして、得られた  $\text{LiFePO}_4$  を正極活物質として用いて、実施例 1 と同様  
にしてテストセルを作製した。

【0 1 1 4】

〈実施例 4〉

まず、 $\text{LiFePO}_4$  を合成した。

【0 1 1 5】

$\text{LiFePO}_4$  を合成するには、まず、結晶子サイズの大きい原料のリン酸二  
水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) を予め十分に粉砕した。次に、酢酸鉄 ( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) と、リン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と、炭

酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを、モル比が 2 : 2 : 1 になるように乳鉢で 3 0 分間混合した後、さらに水を溶媒として直径 2 mm のジルコニアボールを用いて 4 8 時間混合した。

【0 1 1 6】

次に、この混合物を粘土状になるまで乾燥した。その後、窒素気流下、1 2 0 °C の電気炉で加熱することにより残留水分を除去し、極めて均一性の高い前駆体を得た。

【0 1 1 7】

次に、この前駆体に対して、窒素雰囲気下で 3 0 0 °C、1 2 時間の仮焼きを行った後、窒素雰囲気下、前駆体を 6 0 0 °C で 2 4 時間加熱することにより  $\text{LiFePO}_4$  を合成した。

【0 1 1 8】

そして、得られた  $\text{LiFePO}_4$  を正極活物質として用いて、実施例 1 と同様にしてテストセルを作製した。

【0 1 1 9】

<実施例 5>

まず、 $\text{LiFePO}_4$  を合成した。

【0 1 2 0】

$\text{LiFePO}_4$  を合成するには、まず、結晶子サイズの大きい原料のリン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) を予め十分に粉砕した。その後、酢酸鉄 ( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) と、リン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを、モル比が 2 : 2 : 1 になるように乳鉢で 3 0 分間混合した後、さらにエタノールを溶媒とし直径 2 mm のジルコニアボールを用いて 4 8 時間混合した。

【0 1 2 1】

次に、この混合物を粘土状になるまで乾燥した。その後、窒素気流下、1 2 0 °C の電気炉で加熱することにより残留エタノールを除去し、極めて均一性の高い前駆体を得た。

【0 1 2 2】

次に、この前駆体に対して、窒素雰囲気下で300℃、12時間の仮焼きを行った後、窒素雰囲気下、前駆体を600℃で24時間加熱することにより $\text{LiFePO}_4$ を合成した。

【0 1 2 3】

そして、得られた $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質として用いて、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

【0 1 2 4】

＜実施例6＞

まず、 $\text{LiFePO}_4$ を合成した。

【0 1 2 5】

$\text{LiFePO}_4$ を合成するには、まず、結晶子サイズの大きい原料のリン酸二水素アンモニウム( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )を予め十分に粉砕した。その後、酢酸鉄( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )と、リン酸二水素アンモニウム( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )と、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )とを、モル比が2:2:1になるように乳鉢で30分間混合した後、さらにアセトンを経媒とし直径2mmのジルコニアボールを用いて48時間混合した。

【0 1 2 6】

次に、この混合物を粘土状になるまで乾燥した。その後、窒素気流下、120℃の電気炉で加熱することにより残留アセトンを除去し、極めて均一性の高い前駆体を得た。

【0 1 2 7】

次に、この前駆体に対して、窒素雰囲気下で300℃、12時間の仮焼きを行った後、窒素雰囲気下、前駆体を600℃で24時間加熱することにより $\text{LiFePO}_4$ を合成した。

【0 1 2 8】

そして、得られた $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質として用いて、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

【0129】

〈比較例2〉

まず、 $\text{LiFePO}_4$ を合成した。

【0130】

$\text{LiFePO}_4$ を合成するには、まず、酢酸鉄 ( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) と、リン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを、モル比が2:2:1になるように乳鉢で30分間混合して前駆体とした。

【0131】

次に、この前駆体に対して、窒素雰囲気下で300℃、12時間の仮焼きを行った後、窒素雰囲気下、前駆体を600℃で24時間加熱することにより $\text{LiFePO}_4$ を合成した。

【0132】

そして、得られた $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質として用いて、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

【0133】

つぎに、以上のようにして得られた $\text{LiFePO}_4$ について、上述した測定条件にて粉末X線回折パターンを測定した。

【0134】

実施例3で合成された $\text{LiFePO}_4$ の粉末X線回折パターンを図8に示す。図8から、生成物中に $\text{LiFePO}_4$ 以外の不純物の存在は確認されず、単相の $\text{LiFePO}_4$ が得られていることがわかる。

【0135】

また、実施例4～実施例6で合成された $\text{LiFePO}_4$ の粉末X線回折パターンからも、生成物中に $\text{LiFePO}_4$ 以外の不純物の存在は確認されず、いずれも単相の $\text{LiFePO}_4$ が得られていることが確認された。

【0136】

一方、比較例2で合成された $\text{LiFePO}_4$ の粉末X線回折パターンを図9に示す。図9から、生成物中に $\text{LiFePO}_4$ 以外の不純物が存在し、単相の $\text{LiFePO}_4$ が得られていないことがわかる。なお、図9においては、不純物に帰

属されるピークに\*マークを付している。この不純物は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等、鉄(III)化合物であると考えられる。

【0 1 3 7】

また、以上のようにして作製されたテストセルについて、上述した方法と同様の方法により充放電試験を行った。

【0 1 3 8】

実施例3の電池について、1サイクル目から3サイクル目までの充放電特性を図10に示す。図10より、実施例3の電池は、3.4 V付近に平坦な電位を有しており、理論容量である $170\text{mAh/g}$ にせまる $163\text{mAh/g}$ という大きな可逆充放電容量を発生していることがわかる。また、

また、実施例3の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を図11に示す。図11から、実施例3の電池は、サイクル劣化は $0.1\%/ \text{サイクル}$ 以下と極めて小さく、安定した電池特性を有していることがわかる。

【0 1 3 9】

また、実施例4～実施例6の電池についても、実施例3の電池と同様に、高い充放電容量及び優れたサイクル特性を有していることが確認された。

【0 1 4 0】

また、前駆体の焼成温度を変えたこと以外は実施例6と同様にしてテストセルを作製し、それらの電池の充放電容量を調べた。前駆体の焼成温度と電池の充放電容量との関係を図12に示す。図12より、 $350^\circ\text{C}$ 以上、 $790^\circ\text{C}$ 以下の範囲で $\text{LiFePO}_4$ を合成することで、従来の非水電解質二次電池の $120\text{mAh/g}$ を上回る高容量を実現することができた。

【0 1 4 1】

一方、比較例2の電池についての充放電特性を図13に示す。また、比較例2の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を図14に示す。図13及び図14より、比較例2の電池では、サイクル特性は良いものの、初期段階における容量損失が大きく、充放電効率が低いことがわかる。

【0 1 4 2】

従って、 $\text{LiFePO}_4$ を合成する際に、前駆体に対して脱気処理を施すこと

で、前駆体中の  $\text{Fe}^{2+}$  が残留酸素によって酸化されて  $\text{Fe}^{3+}$  となるのを防ぎ、単相の  $\text{LiFePO}_4$  が得られることがわかった。そして、この単相の  $\text{LiFePO}_4$  を正極活物質として用いた電池は、充放電特性、サイクル特性に優れるものとなることがわかった。

## 【0143】

## 【発明の効果】

以上の説明からも明らかなように、本発明に係る正極活物質の製造方法は、混合工程で前駆体中に還元剤を添加する。これにより、合成原料中の 3d 遷移金属 M が残留酸素により酸化されることを防ぎ、不純物の無い単相の  $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$  が得られるので、リチウムが可逆的にかつ良好にドーブ／脱ドーブされる正極活物質を製造することが可能となる。

## 【0144】

また、本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法は、正極活物質を作製するに際し、混合工程で前駆体中に還元剤を添加する。これにより、合成原料中の 3d 遷移金属 M が残留酸素により酸化されることを防ぎ、不純物の無い単相の  $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$  が得られる。そして、この  $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$  は、粒子内でのリチウムの拡散が十分に行われるため、高容量を有する非水電解質二次電池を製造することが可能となる。

## 【0145】

また、本発明に係る正極活物質の製造方法は、脱気工程で前駆体中に含まれるガスを除去する。これにより、合成原料中の 3d 遷移金属 M が残留酸素により酸化されることを防ぎ、不純物の無い単相の  $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$  が得られるのでリチウムが可逆的にかつ良好にドーブ／脱ドーブされる正極活物質を製造することが可能となる。

## 【0146】

また、本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法は、正極活物質を作製するに際し、脱気工程で前駆体中に含まれるガスを除去する。これにより、合成原料中の 3d 遷移金属 M が残留酸素により酸化されることを防ぎ、不純物の無い単相の  $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$  が得られる。そして、この  $\text{Li}_x\text{MyPO}_4$  は、粒子内での

リチウムの拡散が十分に行われるため、高容量を有する非水電解質二次電池を製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係る非水電解質二次電池の一構成例を示す断面図である。

【図 2】

実施例 1 で合成された  $\text{LiFePO}_4$  の粉末 X 線回折パターンを示す図である。

【図 3】

比較例 1 で合成された  $\text{LiFePO}_4$  の粉末 X 線回折パターンを示す図である。

【図 4】

実施例 1 の電池についての充放電特性を示す図である。

【図 5】

実施例 1 の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を示す図である。

【図 6】

比較例 1 の電池についての充放電特性を示す図である。

【図 7】

比較例 1 の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を示す図である。

【図 8】

実施例 3 で合成された  $\text{LiFePO}_4$  の粉末 X 線回折パターンを示す図である。

【図 9】

比較例 2 で合成された  $\text{LiFePO}_4$  の粉末 X 線回折パターンを示す図である。

【図 10】

実施例 3 の電池についての充放電特性を示す図である。



【図 1 1】

実施例 3 の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を示す図である。

【図 1 2】

$\text{LiFePO}_4$  を合成する際の焼成温度と電池の充放電容量との関係を示す図である。

【図 1 3】

比較例 2 の電池についての充放電特性を示す図である。

【図 1 4】

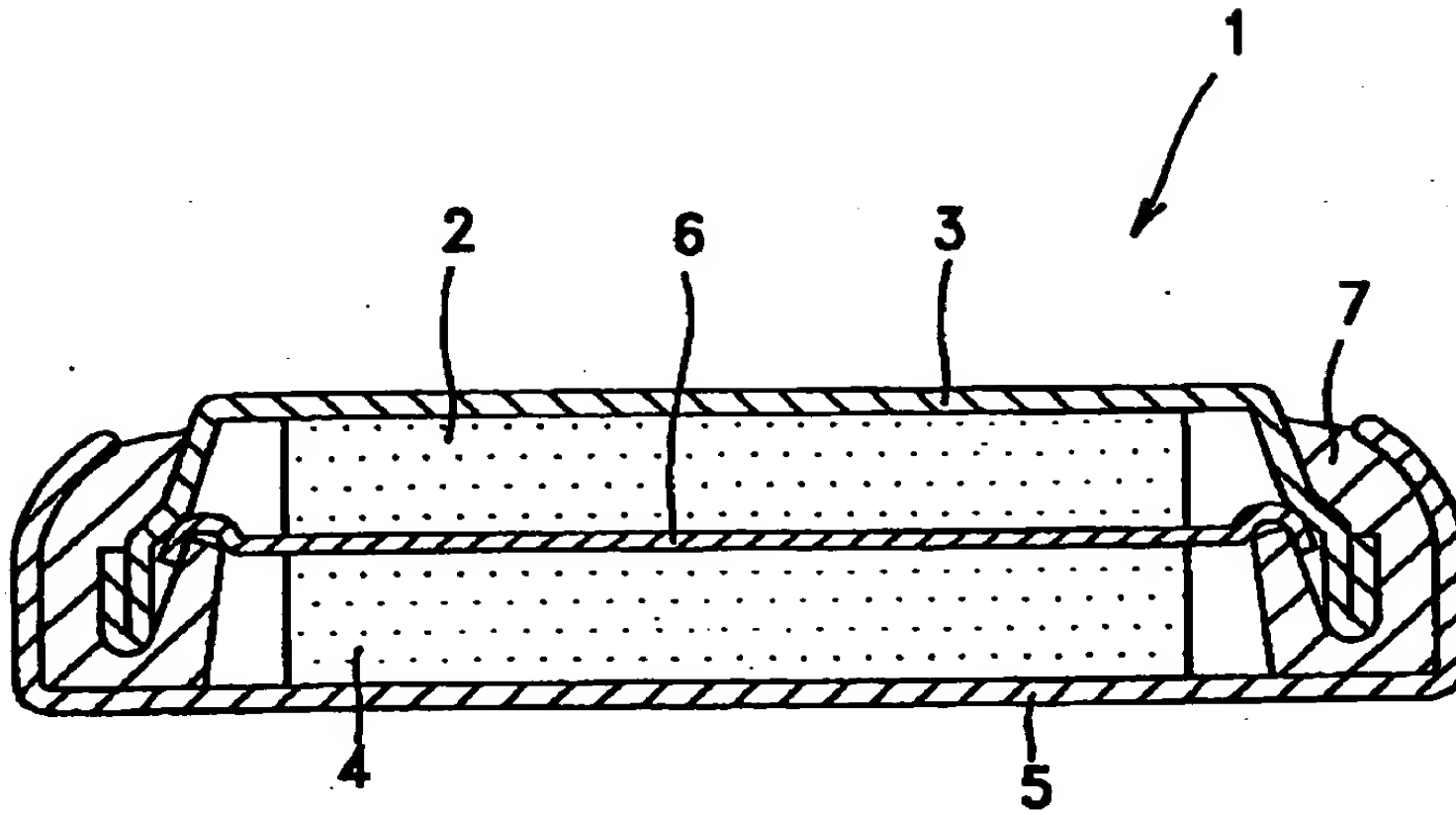
比較例 2 の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を示す図である。

【符号の説明】

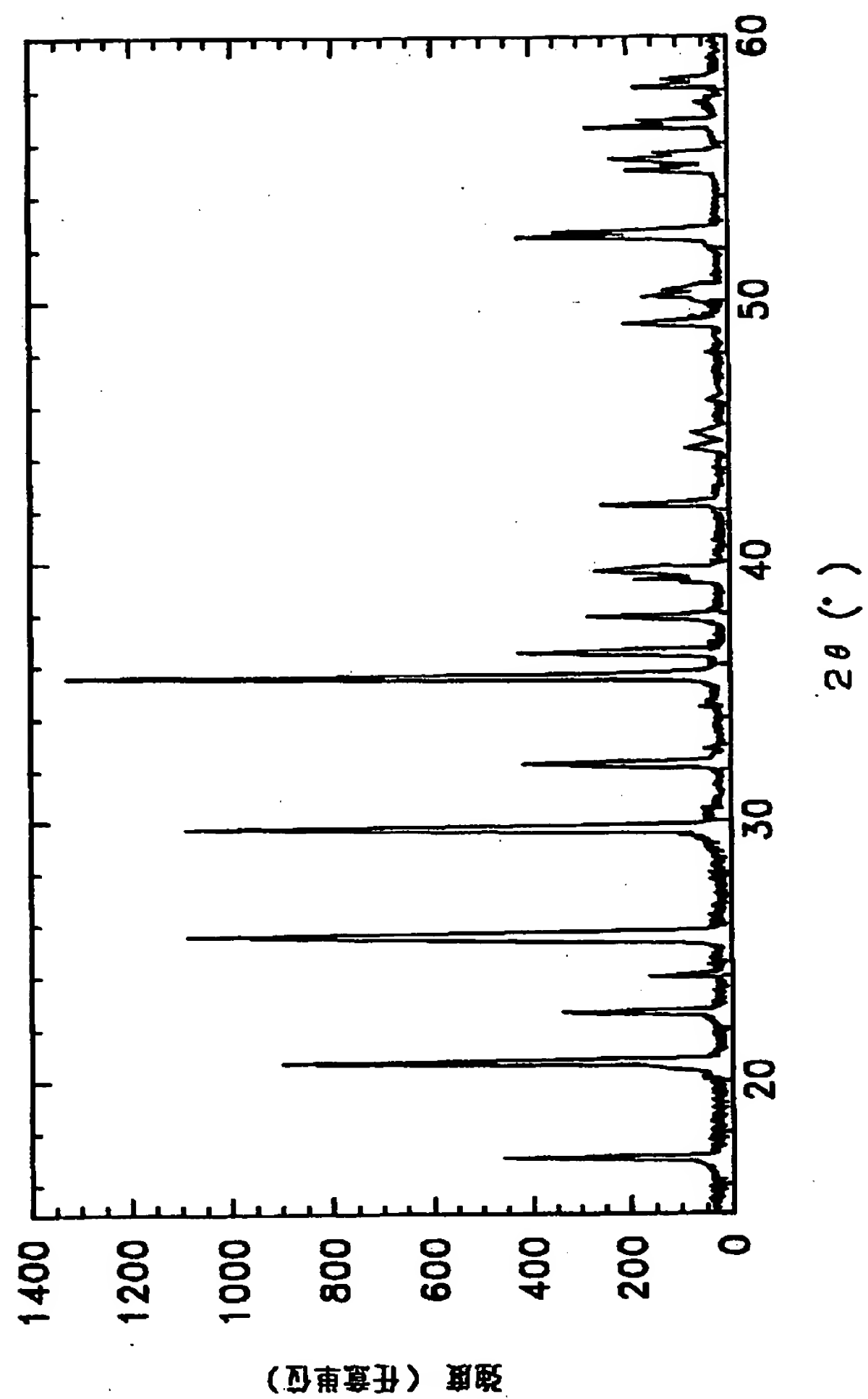
0 非水電解液二次電池、2 負極、3 負極缶、4 正極、5 正極缶、6  
セパレータ、7 絶縁ガasket

【書類名】 図面

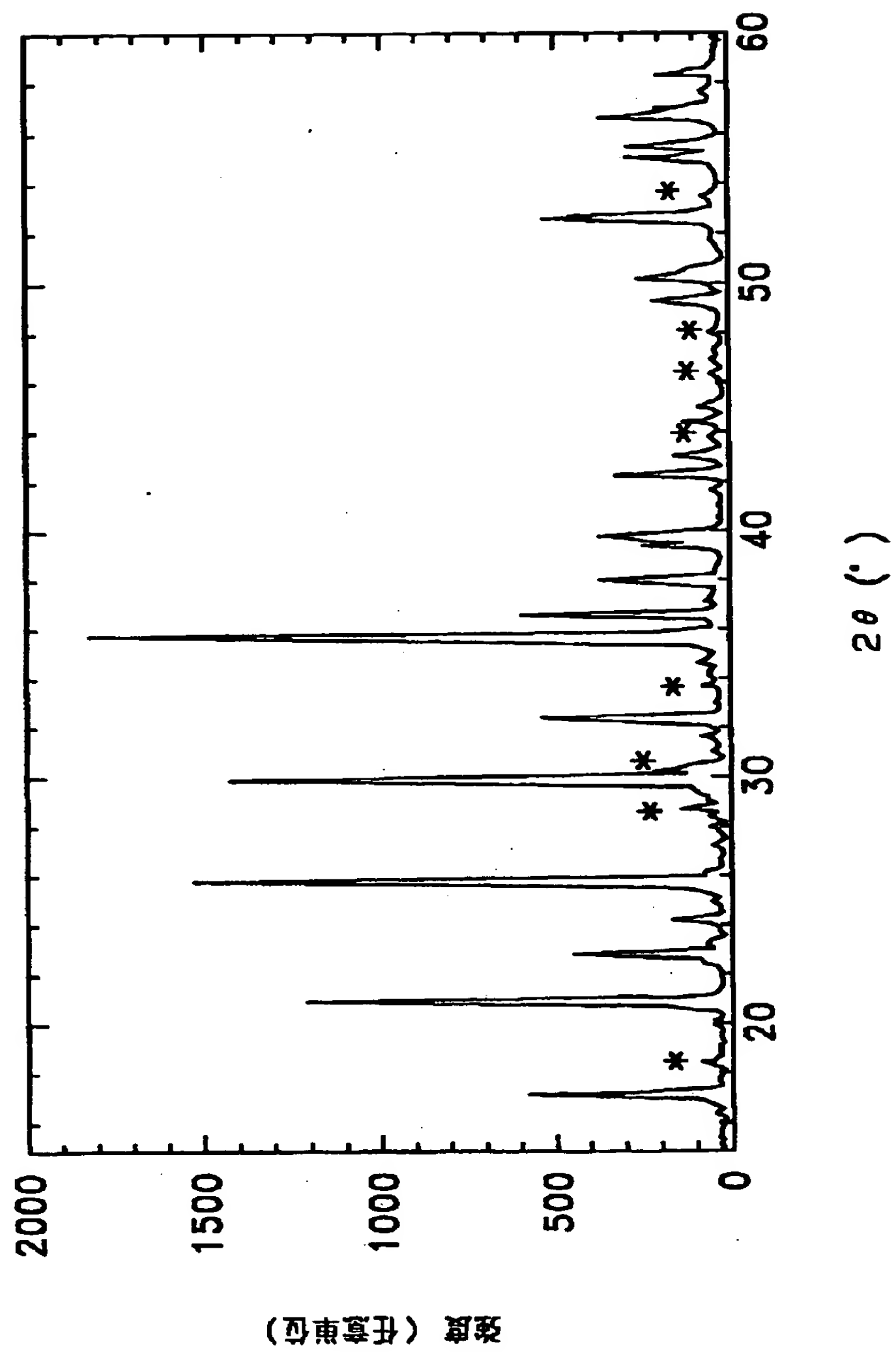
【図 1】



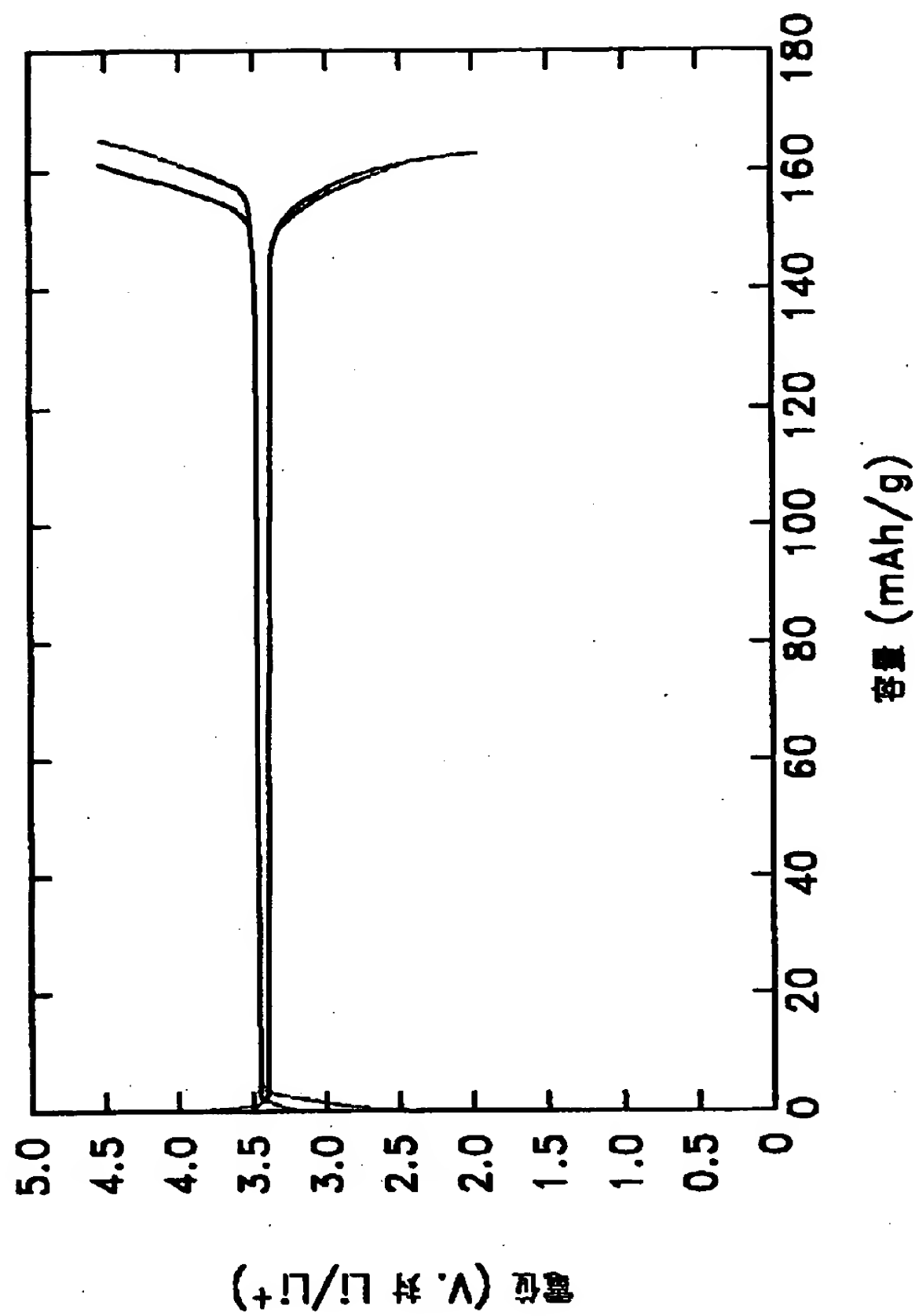
【図 2】



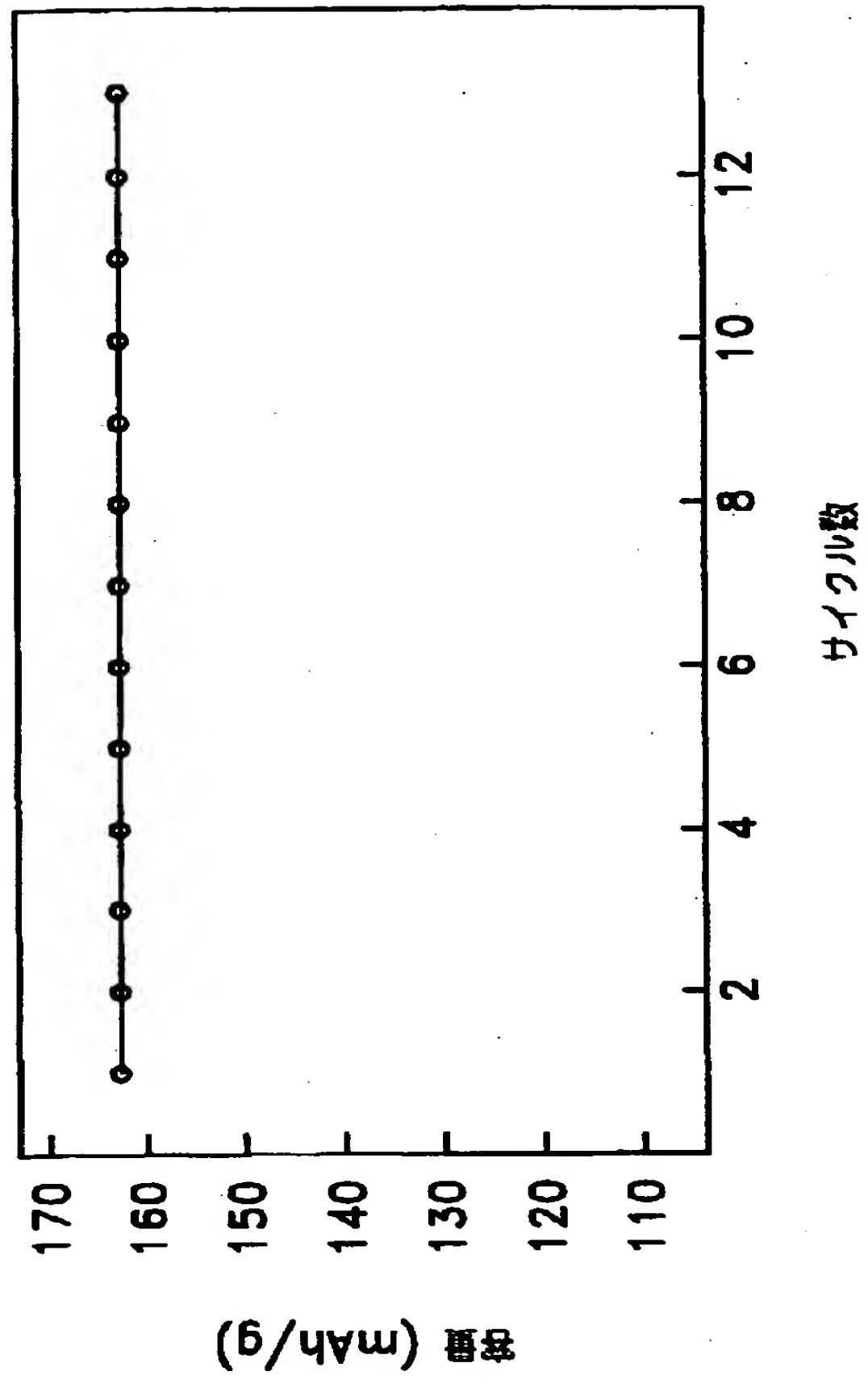
【図 3】



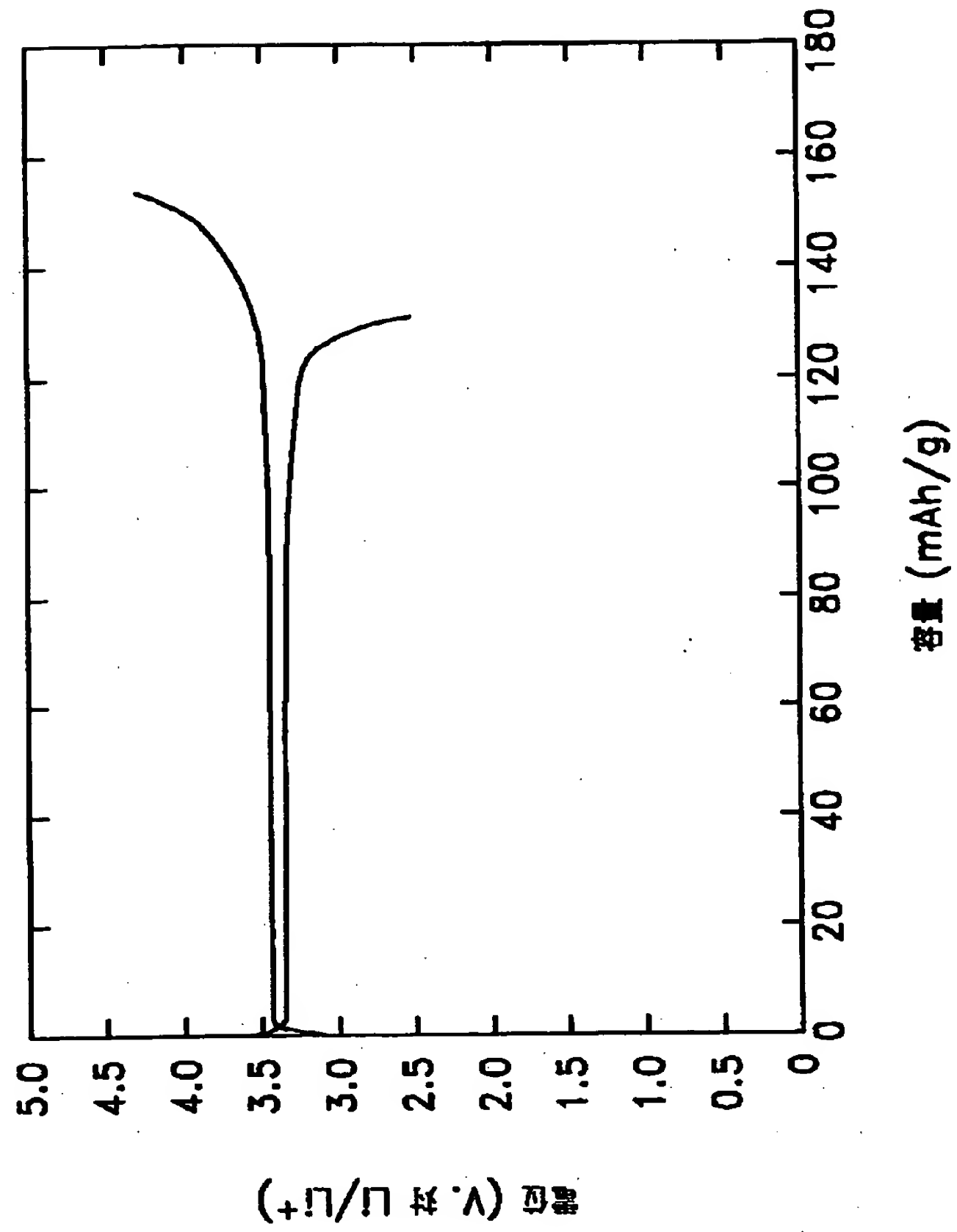
【図4】



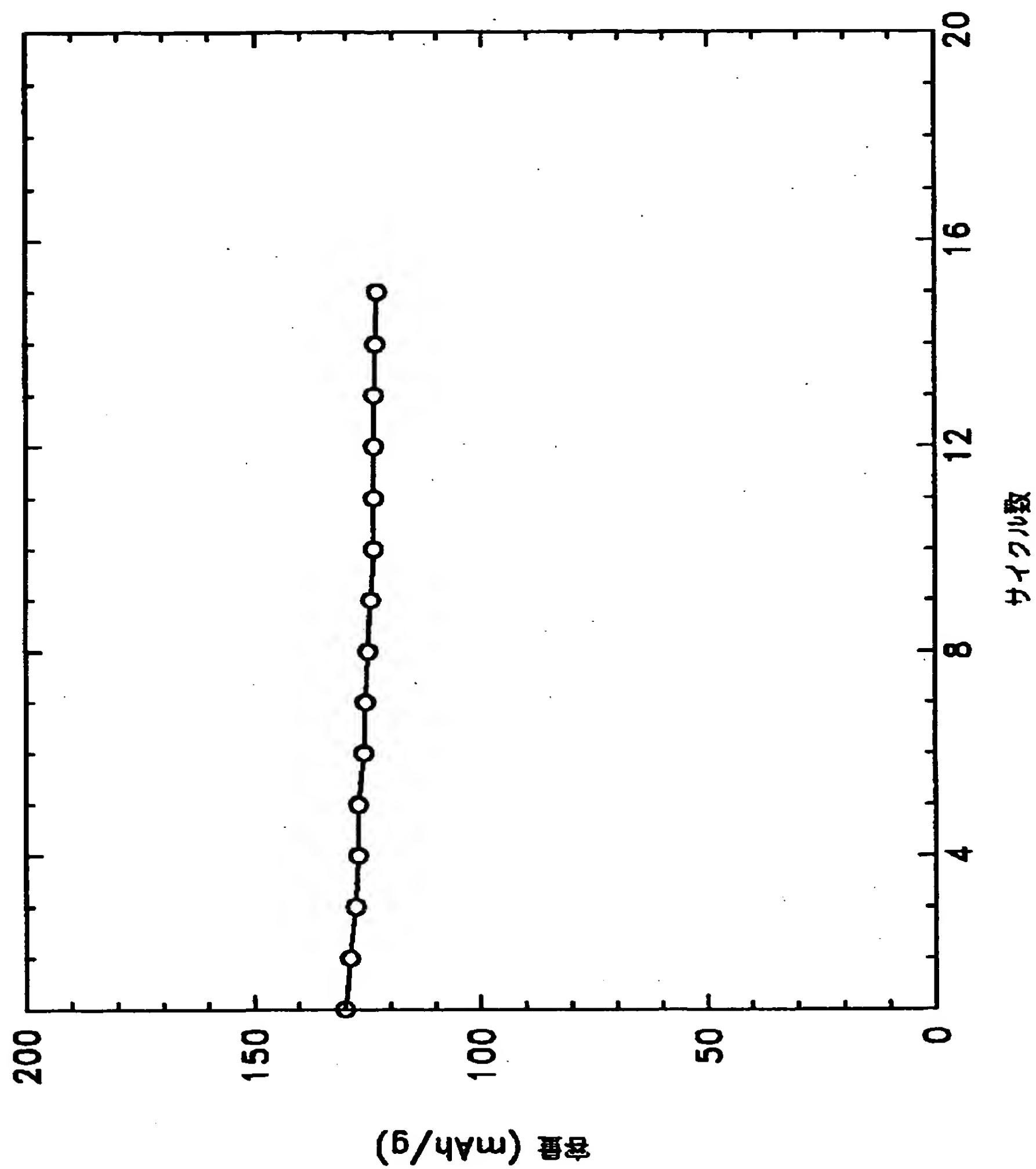
【図 5】



【图 6】

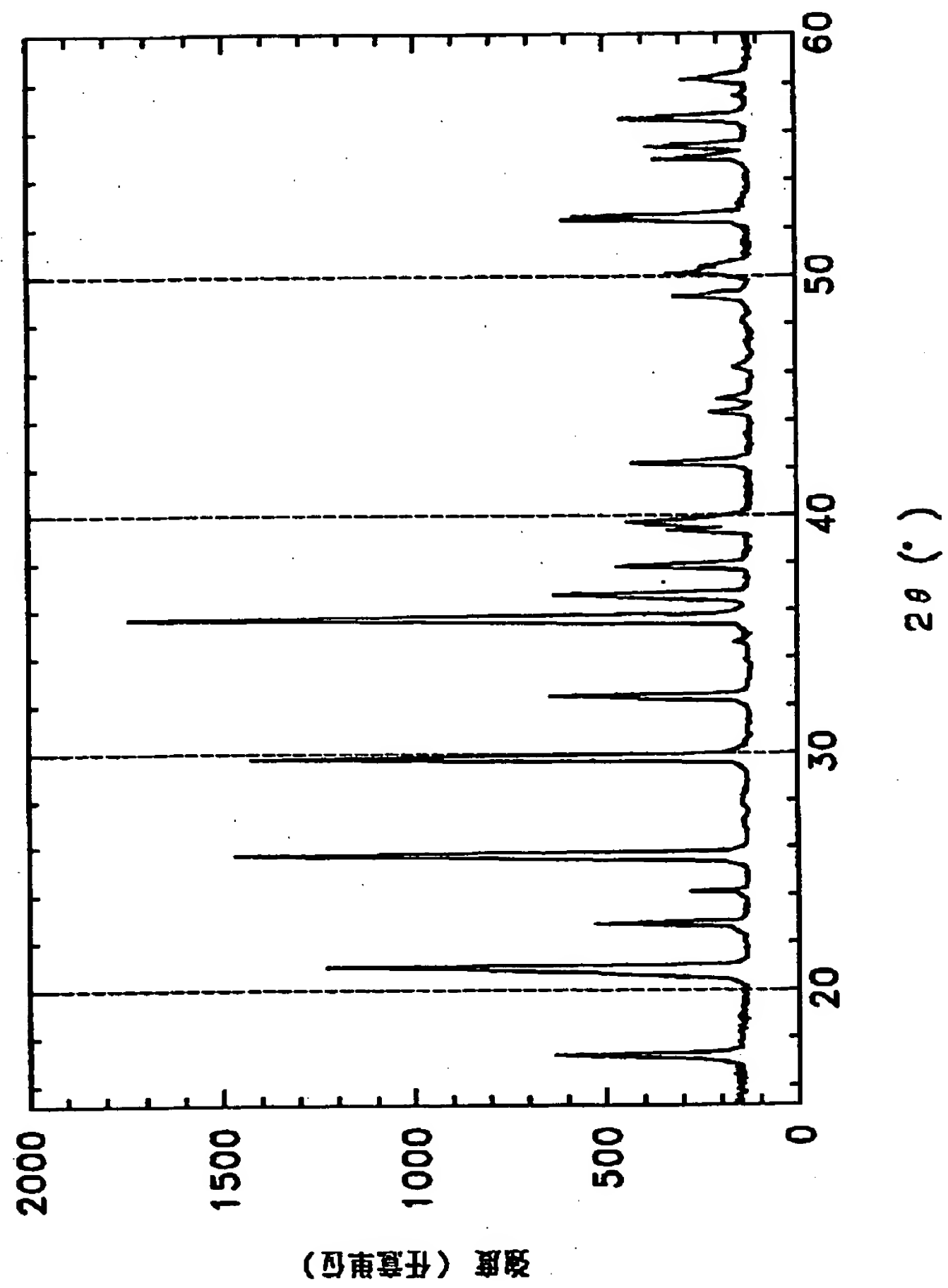


【図 7】

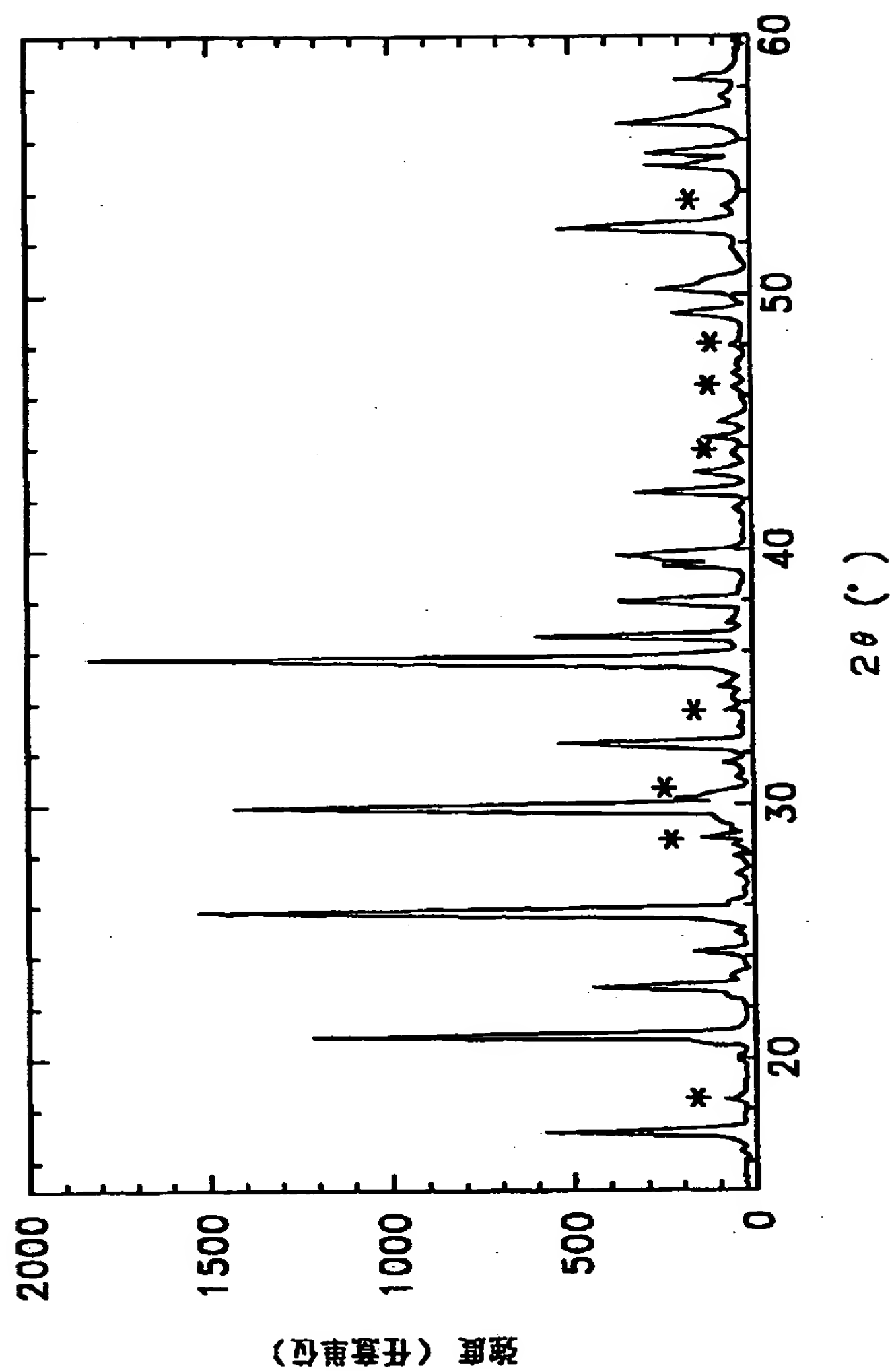




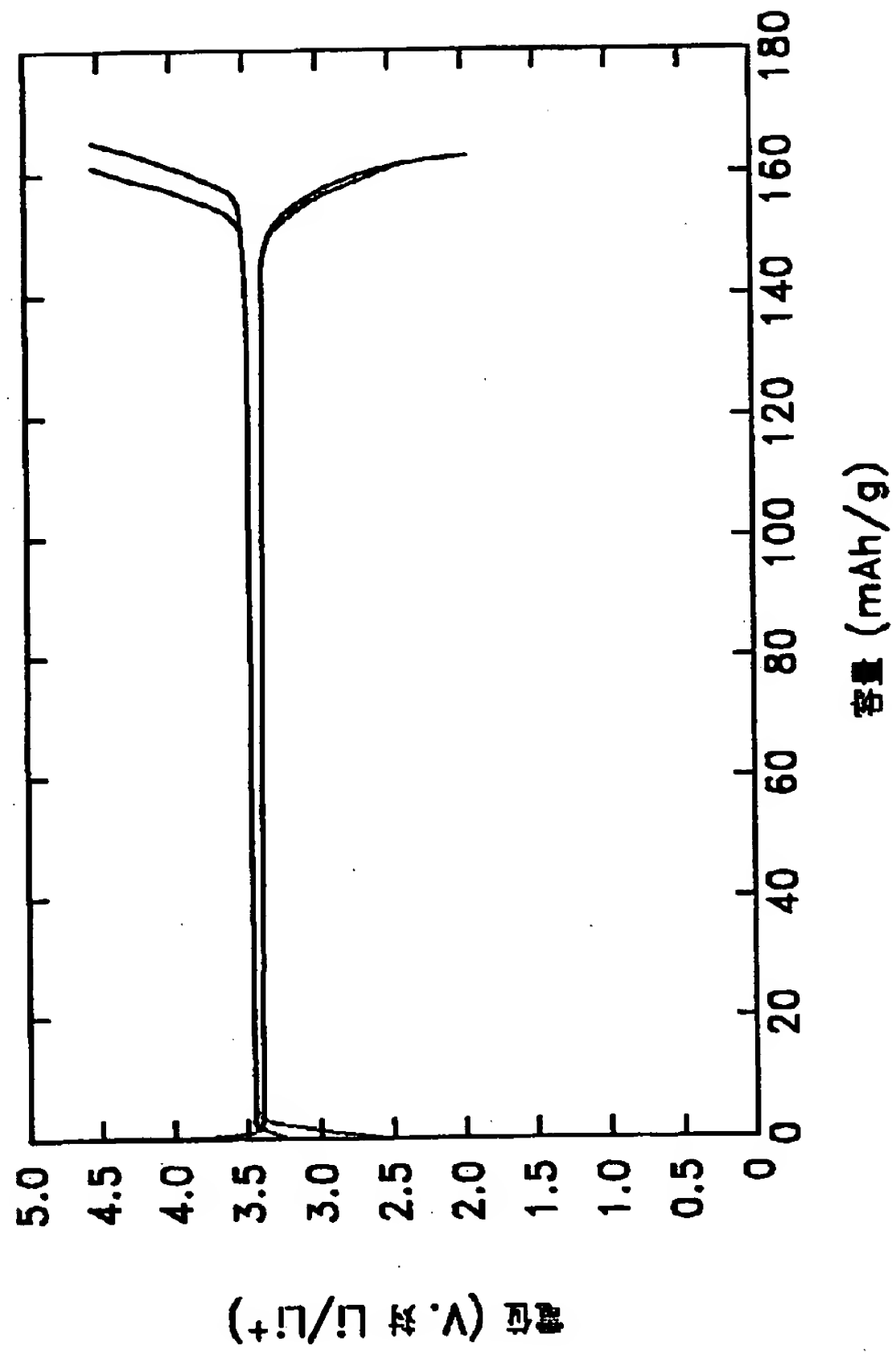
【図 8】



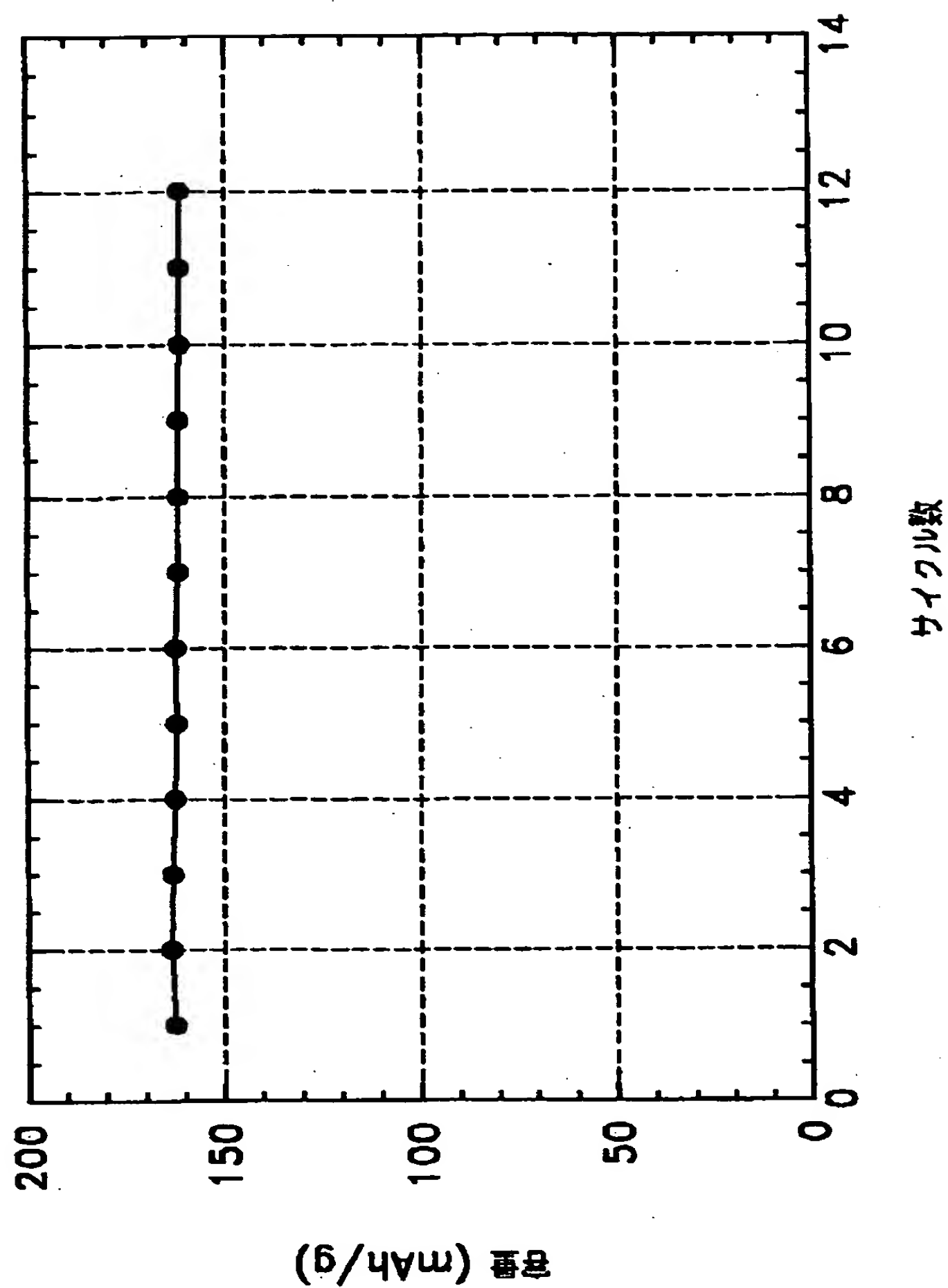
【図 9】



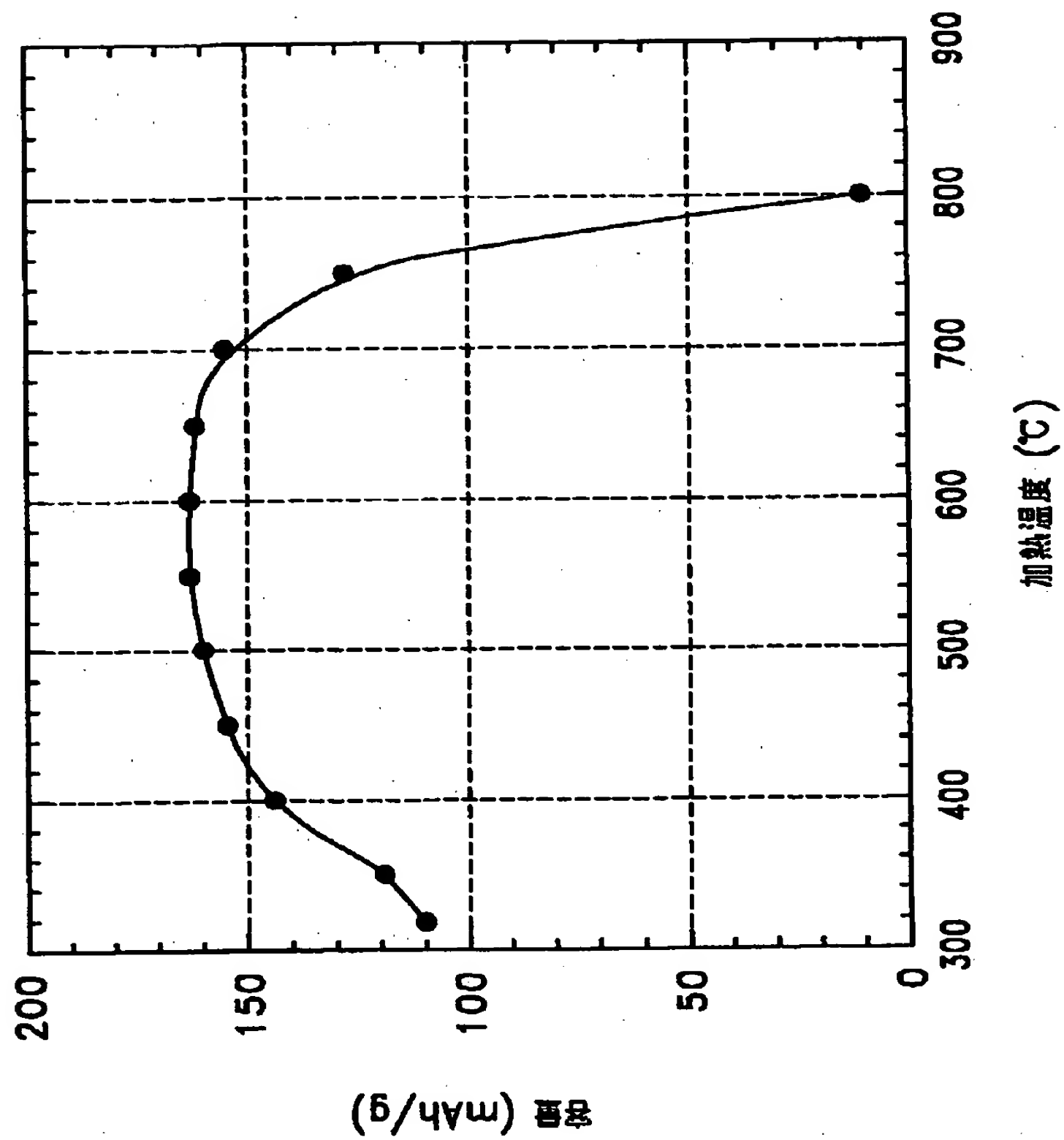
【図 1 0】



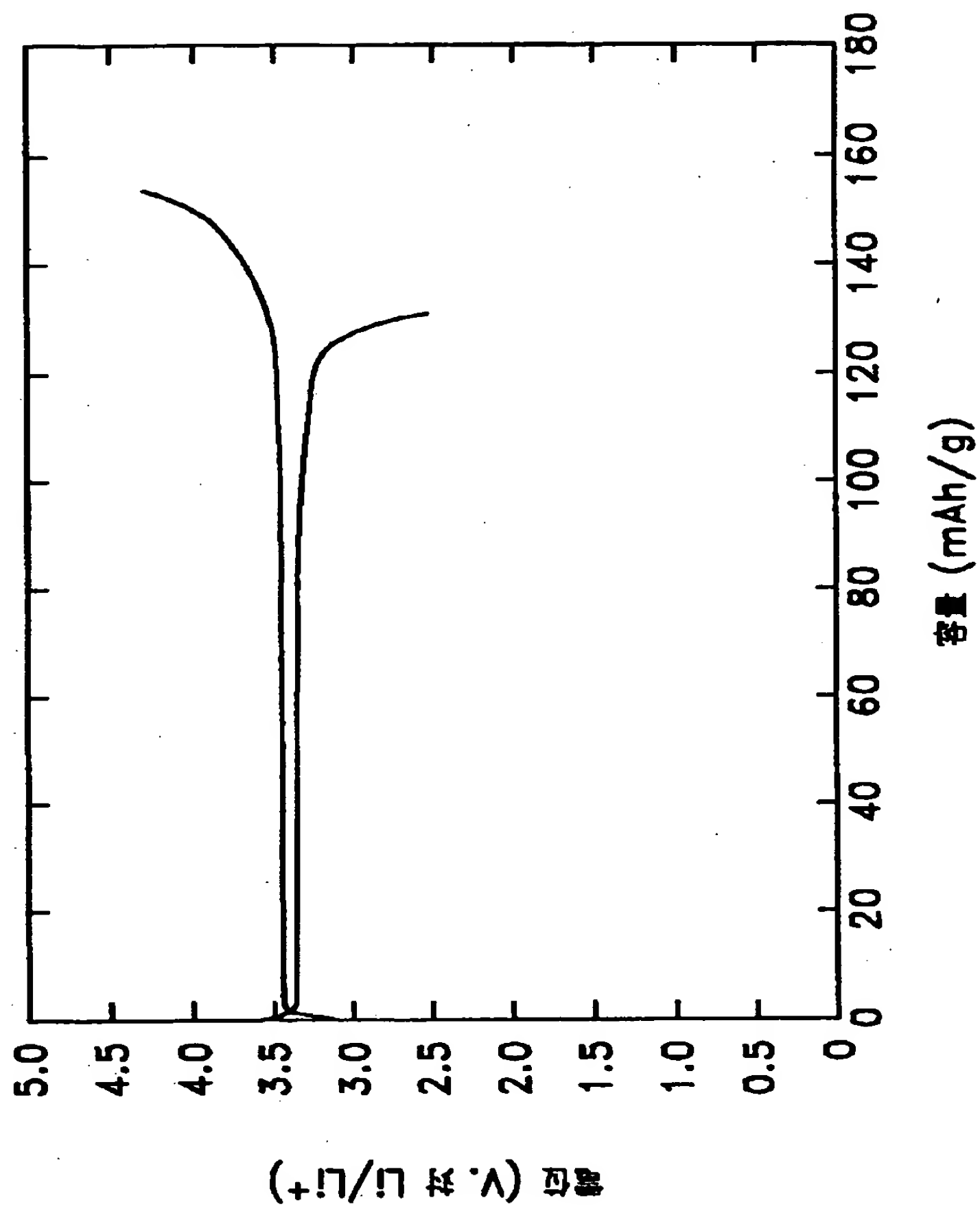
【図 1 1】



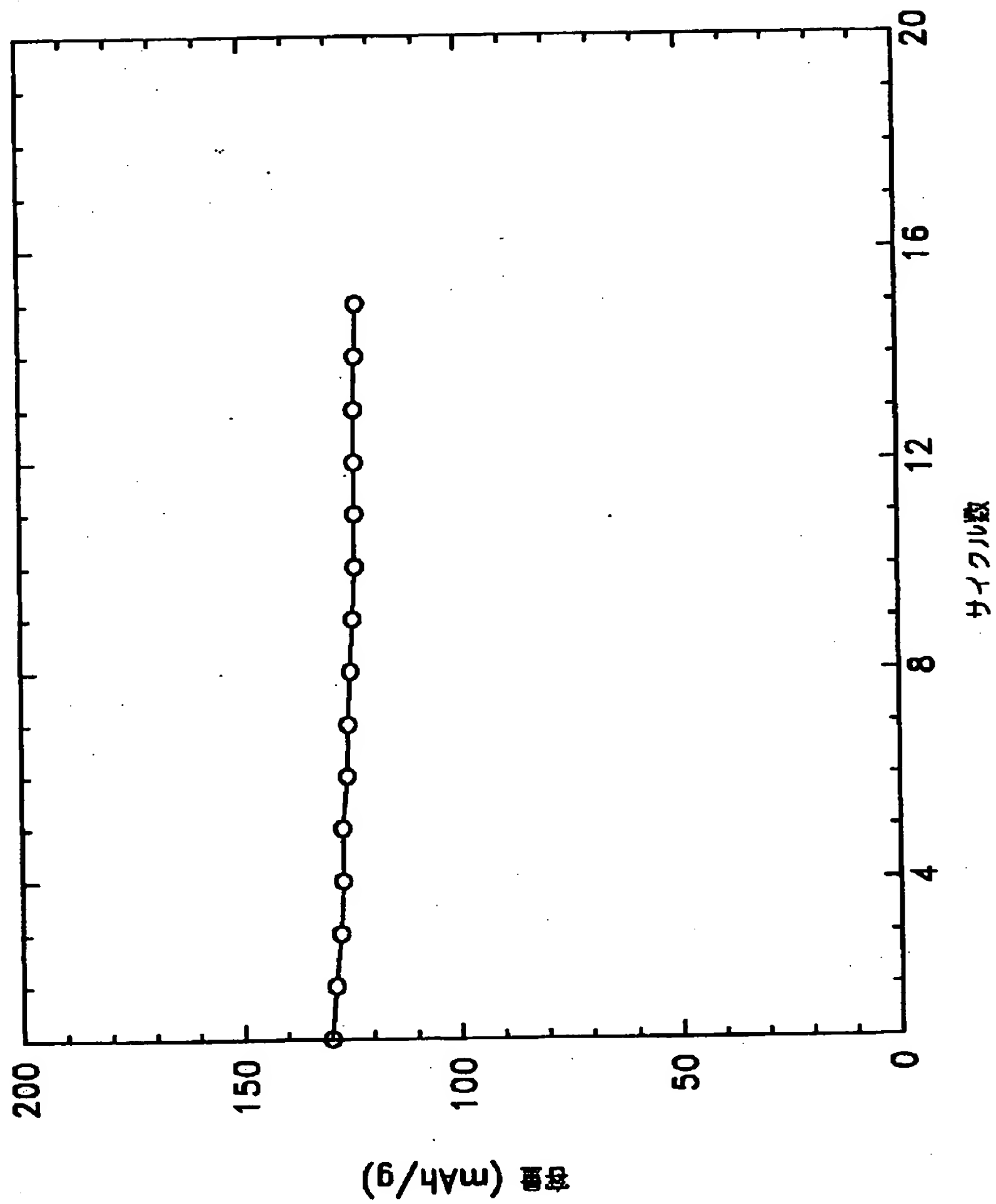
【図 1 2】



【図 1 3】



【図 14】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 3 d 遷移金属Mの酸化を防ぎ、高容量を実現する。

【解決手段】 一般式  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、Mが3 d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、混合工程で得られた前駆体を加熱して反応させる加熱工程とを有し、混合工程で、前駆体に還元剤を添加する。

【選択図】 図 1



認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第274747号
受付番号	59900944043
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年10月 4日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002185
【住所又は居所】	東京都品川区北品川6丁目7番35号
【氏名又は名称】	ソニー株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100067736
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門2-6-4 第11森ビル 小池国際特許事務所
【氏名又は名称】	小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】	100086335
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門2丁目6番4号 第11森ビル 小池国際特許事務所
【氏名又は名称】	田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】	100096677
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門二丁目6番4号 第11森ビル 小池国際特許事務所
【氏名又は名称】	伊賀 誠司

次頁無

特平 1 1 - 2 7 4 7 4 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 1 8 5 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号
氏 名	ソニー株式会社